




Resin for urethane lenses, lenses comprising the resin, and a process for preparation of the resin and the lenses

Patent Number:  EP0422836, A3, B1
Publication date: 1991-04-17
Inventor(s): KANEMURA YOSHINOBU (JP); SASAGAWA KATSUYOSHI (JP); IMAI MASAO (JP); SUZUKI TOSHIYUKI (JP)
Applicant(s): MITSUI TOATSU CHEMICALS (JP)
Requested Patent:  JP3124722
Application Number: EP19900310889 19901004
Priority Number (s): JP19890262204 19891009
IPC Classification: C08G18/38; C08G18/75; G02B1/04
EC Classification: C08G18/32A, C08G18/38H9, C08G18/38H30, C08G18/75D, G02B1/04B
Equivalents: CA2027062, DE69011796D, DE69011796T, ES2060060T, JP2031181C, JP7068326B, KR9306918,  US5059673
Cited patent(s): EP0329386; US4689387; DE3010626; EP0329389; EP0329388

Abstract

A resin for urethane lenses is here disclosed which is obtained by reacting an alicyclic isocyanate compound represented by the formula (I) and/or an alicyclic isocyanate compound represented by the formula (II) with at least one active hydrogen compound selected from polyol compounds, polythiol compounds except 1,2-bis[(2-mercaptoethyl)thio]-3-mercaptopropane, and thiol compounds having a hydroxyl group. In addition, lenses comprising this resin and processes for the preparation of the resin and the lenses are also disclosed herein.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平3-124722

⑤ Int. Cl.⁵

C 08 G 18/74
G 02 B 1/04

識別記号

NFG

庁内整理番号

7602-4 J
7102-2 H

⑬ 公開 平成3年(1991)5月28日

審査請求 未請求 請求項の数 8 (全9頁)

⑭ 発明の名称 ウレタン系レンズ用樹脂及びレンズ及びそれらの製造方法

⑯ 特 願 平1-262204

⑰ 出 願 平1(1989)10月9日

⑱ 発 明 者 金 村 芳 信 神奈川県横浜市栄区飯島町2882
⑱ 発 明 者 笹 川 勝 好 神奈川県横浜市港北区新吉田町1510
⑱ 発 明 者 今 井 雅 夫 神奈川県横浜市瀬谷区橋戸1-11-10
⑱ 発 明 者 鈴 木 順 行 神奈川県鎌倉市長谷4-1-28
⑲ 出 願 人 三井東圧化学株式会社 東京都千代田区霞が関3丁目2番5号

明 細 書

1. 発明の名称

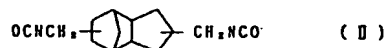
ウレタン系レンズ用樹脂及びレンズ及びそれらの製造方法

2. 特許請求の範囲

1) 式(Ⅰ)で表される脂環族イソシアナート化合物



および/または 式(Ⅱ)



で表される脂環族イソシアナート化合物とポリオール化合物、ポリチオール化合物及びヒドロキシ基を有するチオール化合物より選ばれた少なくとも一種の活性水素化合物を反応させて得られるウレタン系レンズ用樹脂。

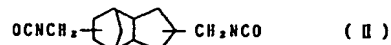
2) 式(Ⅰ)で表される脂環族イソシアナート化合物および/または式(Ⅱ)で表される脂環族イ

ソシアナート化合物とポリオール化合物、ポリチオール化合物及びヒドロキシ基を有するチオール化合物より選ばれた少なくとも一種の活性水素化合物を NCO/(SH + OH) (官能基) モル比が 0.5 ~ 3.0 となるように反応させて得られる請求項 1 記載のウレタン系レンズ用樹脂。

3) 式(Ⅰ)で表される脂環族イソシアナート化合物



および/または 式(Ⅱ)

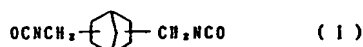


で表される脂環族イソシアナート化合物とポリオール化合物、ポリチオール化合物及びヒドロキシ基を有するチオール化合物より選ばれた少なくとも一種の活性水素化合物を反応させて得られるウレタン系樹脂からなるレンズ。

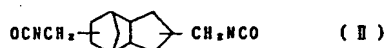
4) 式(Ⅰ)で表される脂環族イソシアナート化合物および/または式(Ⅱ)で表される脂環族イ

ソシアナート化合物とポリオール化合物、ポリチオール化合物及びヒドロキシ基を有するチオール化合物より選ばれた少なくとも一種の活性水素化合物を $\text{NCO}/(\text{SH} + \text{OH})$ (官能基) モル比が 0.5 ~ 3.0 となるように反応させて得られる請求項 3 記載のウレタン系樹脂からなるレンズ。

5) 式 (I) で表される脂環族イソシアナート化合物



および/または 式 (II)



で表される脂環族イソシアナート化合物とポリオール化合物、ポリチオール化合物及びヒドロキシ基を有するチオール化合物より選ばれた少なくとも一種の活性水素化合物を混合し、加熱硬化させることを特徴とするウレタン系樹脂用樹脂の製造方法。

6) 式 (I) で表される脂環族イソシアナート化

ズの製造方法。

8) 式 (I) で表される脂環族イソシアナート化合物および/または式 (II) で表される脂環族イソシアナート化合物とポリオール化合物、ポリチオール化合物及びヒドロキシ基を有するチオール化合物より選ばれた少なくとも一種の活性水素化合物を $\text{NCO}/(\text{SH} + \text{OH})$ (官能基) モル比が 0.5 ~ 3.0 となるように混合し、注型重合することを特徴とする請求項 7 記載のウレタン系樹脂からなるレンズの製造方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、良好な光学物性と耐熱性を有するウレタン系樹脂用樹脂及びその樹脂からなるレンズ、さらにそれらの製造方法に関する。

(従来の技術)

プラスチックレンズは、無機レンズに比べ軽量で割れ難く、染色が可能のため近年、眼鏡レンズ、カメラレンズ等の光学素子に急速に普及してきている。

化合物および/または式 (II) で表される脂環族イソシアナート化合物とポリオール化合物、ポリチオール化合物及びヒドロキシ基を有するチオール化合物より選ばれた少なくとも一種の活性水素化合物を $\text{NCO}/(\text{SH} + \text{OH})$ (官能基) モル比が 0.5 ~ 3.0 となるように混合し、加熱硬化させることを特徴とする請求項 5 記載のウレタン系樹脂用樹脂の製造方法。

7) 式 (I) で表される脂環族イソシアナート化合物



および/または 式 (II)



で表される脂環族イソシアナート化合物とポリオール化合物、ポリチオール化合物及びヒドロキシ基を有するチオール化合物より選ばれた少なくとも一種の活性水素化合物を混合し、注型重合させることを特徴とするウレタン系樹脂からなるレン

これらの目的に現在広く用いられる樹脂としては、ジエチレングリコールビス(アリルカーボネート)(以下、D.A.C と称す)をラジカル重合させたものがある。この樹脂は、耐衝撃性に優れていることと、軽量であること、染色性に優れていること、切削性および研磨性等の加工性が良好であるなどの種々の特徴を有している。

しかしながら、この樹脂は屈折率が無機レンズ($n_d = 1.52$)に比べ $n_d = 1.50$ と小さく、ガラスレンズと同等の光学特性を得るためには、レンズの中心厚、コバ厚、および曲率を大きくする必要があり、全体的に肉厚になることが避けられない。このため、より屈折率の高いレンズ用樹脂が望まれている。

さらに、高屈折率を与えるレンズ用樹脂の 1 つとして、イソシアナート化合物とジエチレングリコールなどのヒドロキシ化合物との反応(特開昭 57-136601)、もしくはテトラプロモビスフェノール A などのハロゲン原子を含有するヒドロキシ化合物との反応(特開昭 58-164615)やジフェニ

ルスルフィド骨格を有するヒドロキシ化合物との反応(特開昭 60-194401)により得られるポリウレタン系樹脂が知られている。

また、本出願人は、高屈折率レンズ用樹脂として、イソシアナート化合物と硫黄原子を含有するヒドロキシ化合物との反応(特開昭 60-217229)、さらには、ポリチオール化合物との反応(特開昭 60-199016、同 62-267316、同63-46213)より得られるポリウレタン系の樹脂等によるプラスチックレンズを先に提案した。

(発明が解決しようとする課題)

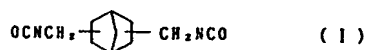
しかしながら、これらの公知の樹脂によるレンズは、D.A.C.を用いたレンズよりも屈折率は向上するもののまだ不充分であったり、また屈折率を向上させるべく分子内に多数のハロゲン原子或いは、芳香環を有する化合物を用いているために、耐候性が悪い、あるいは比重が大きといった欠点を有している。

また、本発明者らが提案したプラスチックレンズにおいても屈折率的にまだ不充分であったり、

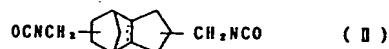
ガラスに比べ屈折率の割に分散が大きい、染色、コート等後加工での耐熱性が不足しているなどの問題があり、さらなる改良が望まれている。

(課題を解決するための手段)

この様な状況に鑑み、本発明者らはさらに検討を加えた結果、式(Ⅰ)で表される脂環族イソシアナート化合物

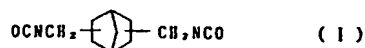


および/または 式(Ⅱ)

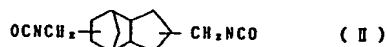


で表される脂環族イソシアナート化合物とポリオール化合物、ポリチオール化合物及び水酸基を有するチオール化合物より選ばれた少なくとも一種の活性水素化合物を反応させることにより屈折率が高く、極めて低分散であり、耐熱性、耐候性に優れ、軽量で耐衝撃性に優れたウレタン系レンズ用樹脂を与えることを見出し、本発明に至った。

すなわち、本発明は式(Ⅰ)で表される脂環族イソシアナート化合物



および/または 式(Ⅱ)



で表される脂環族イソシアナート化合物とポリオール化合物、ポリチオール化合物及び水酸基を有するチオール化合物とを反応させて得られる高屈折率で低分散であり、耐熱性、耐候性に優れ、軽量で耐衝撃性に優れたウレタン系レンズ用樹脂及びその樹脂からなるレンズ、さらにそれらの製造方法に関するものである。

本発明において用いられる式(Ⅰ)で表される脂環族イソシアナート化合物は、具体的には 2,5-ビス(イソシアナートメチル)ビスクロ〔2,2,1〕ヘプタン、2,6-ビス(イソシアナートメチル)ビスクロ〔2,2,1〕ヘプタンであり、式(Ⅱ)

で表される脂環族イソシアナート化合物は、具体的には 3,8-ビス(イソシアナートメチル)トリシクロ〔5,2,1,0^{2,4}〕-デカン、3,9-ビス(イソシアナートメチル)トリシクロ〔5,2,1,0^{2,4}〕-デカン、4,8-ビス(イソシアナートメチル)トリシクロ〔5,2,1,0^{2,4}〕-デカン、4,9-ビス(イソシアナートメチル)トリシクロ〔5,2,1,0^{2,4}〕-デカンである。これらは単独で用いることも、また二種以上を混合して用いてもよい。

本発明において用いられるポリオール化合物は、2官能以上のポリオールであり、分子内に硫黄原子を含有しているものも含む。

具体的には2官能以上のポリオールとして、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ブチレングリコール、ネオペンチルグリコール、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ブタントリオール、1,2-メチルグルコサイド、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトール

ル、ソルビトール、エリスリトール、スレイトール、リビトール、アラビニトール、キシリトール、アリトール、マニトール、ドルシトール、イディトール、グリコール、イノシトール、ヘキサントリオール、トリグリセロール、ジグリセロール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアレート、シクロブタンジオール、シクロペンタンジオール、シクロヘキサジオール、シクロヘプタンジオール、シクロオクタンジオール、シクロヘキサジメタノール、ヒドロキシプロピルシクロヘキサノール、トリシクロ(5,2,1,0^{2,4})デカンジメタノール、ビシクロ(4,3,0)-ノナンジオール、ジシクロヘキサジオール、トリシクロ(5,3,1,1)ドデカンジオール、ビシクロ(4,3,0)ノナンジメタノール、トリシクロ(5,3,1,1)ドデカンジメタノール、ヒドロキシプロピルトリシクロ(5,3,1,1)ドデカノール、スピロ(3,4)オクタンジオール、ブチルシクロヘキサジオール、1,1-ビシクロヘキシリデンジオール、

ブロモフタル酸などの有機多塩基酸と前記ポリオールとの縮合反応生成物、前記ポリオールとエチレンオキシドやプロピレンオキシドなどアルキレンオキシドとの付加反応生成物、アルキレンポリアミンとエチレンオキシドやプロピレンオキシドなどアルキレンオキシドとの付加反応生成物などが挙げられる。

さらにはこれらの塩素置換体、臭素置換体等のハロゲン置換体を使用してもよい。

これらはそれぞれ単独で用いることも、また二種類以上を混合して用いてもよい。

また硫黄原子を含有する2官能以上のポリオールとしては、例えば、ビス-(4-(ヒドロキシエトキシ)フェニル)スルフィド、ビス-(4-(2-ヒドロキシプロポキシ)フェニル)スルフィド、ビス-(4-(2,3-ジヒドロキシプロポキシ)フェニル)スルフィド、ビス-(4-(4-ヒドロキシシクロヘキシロキシ)スルフィド、ビス-(2-メチル-4-(ヒドロキシエトキシ)-6-ブチルフェニル)スルフィドおよびこれら

ル、シクロヘキサントリオール、マルチトール、ラクチトール、ジヒドロキシナフタレン、トリヒドロキシナフタレン、テトラヒドロキシナフタレン、ジヒドロキシベンゼン、ベンゼントリオール、ビフェニルテトラオール、ピロガロール、(ヒドロキシナフチル)ピロガロール、トリヒドロキシフェナントレン、ビスフェノールA、ビスフェノールF、キシリレングリコール、ジ(2-ヒドロキシエトキシ)ベンゼン、ビスフェノールA-ビス-(2-ヒドロキシエチルエーテル)、テトラブロムビスフェノールA、テトラブロムビスフェノールA-ビス-(2-ヒドロキシエチルエーテル)、ジブロモネエベンチルグリコール、エポキシ樹脂等のポリオールの他にシュウ酸、グルタミン酸、アジピン酸、酢酸、プロピオン酸、シクロヘキサカルボン酸、 β -オキシシクロヘキサプロピオン酸、ダイマー酸、フタル酸、イソフタル酸、サリチル酸、3-ブロモプロピオン酸、2-ブロモグリコール酸、ジカルボキシシクロヘキササン、ピロメリット酸、ブタンテトラカルボン酸、

の化合物に水酸基当たり平均3分子以下のエチレンオキシドおよび/またはプロピレンオキシドが付加された化合物、ジ-(2-ヒドロキシエチル)スルフィド、1,2-ビス-(2-ヒドロキシエチルメルカプト)エタン、ビス(2-ヒドロキシエチル)ジスルフィド、1,4-ジチアソ-2,5-ジオール、ビス(2,3-ジヒドロキシプロピル)スルフィド、テトラキス(4-ヒドロキシ-2-チアブチル)メタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン(商品名ビスフェノールS)、テトラブロモビスフェノールS、テトラメチルビスフェノールS、4,4'-チオビス(6-tert-ブチル-3-メチルフェノール)、1,3-ビス(2-ヒドロキシエチルチオエチル)-シクロヘキササン等が挙げられる。

さらにはこれらの塩素置換体、臭素置換体等のハロゲン置換体を使用してもよい。

これらはそれぞれ単独で用いることも、また二種類以上を混合して用いてもよい。

また、本発明において用いられるポリチオール

化合物は、2官能以上のポリチオールであり、メルカプト基以外にも少なくとも1つの硫黄原子を含有するものも含む。

具体的には2官能以上のポリチオールとしては、例えば、メタンジチオール、1,2-エタンジチオール、1,1-プロパンジチオール、1,2-プロパンジチオール、1,3-プロパンジチオール、2,2-プロパンジチオール、1,6-ヘキサジチオール、1,2,3-プロパントリチオール、1,1-シクロヘキサジチオール、1,2-シクロヘキサジチオール、2,2-ジメチルプロパン-1,3-ジチオール、3,4-ジメチルシクロヘキサン-1,2-ジチオール、2-メチルシクロヘキサン-2,3-ジチオール、ビス(シクロ[2,2,1]ヘプタ-*exo-cis*-2,3-ジチオール)、1,1-ビス(メルカプトメチル)シクロヘキサン、チオリンゴ酸ビス(2-メルカプトエチルエステル)、2,3-ジメルカプトコハク酸(2-メルカプトエチルエステル)、2,3-ジメルカプト-1-プロパノール(2-メルカプトアセテート)、2,3-ジメルカプト-1

-プロパノール(3-メルカプトアセテート)、ジエチレングリコールビス(2-メルカプトアセテート)、ジエチレングリコールビス(3-メルカプトプロピオネート)、1,2-ジメルカプトプロピルメチルエーテル、2,3-ジメルカプトプロピルメチルエーテル、2,2-ビス(メルカプトメチル)-1,3-プロパンジチオール、ビス(2-メルカプトエチル)エーテル、エチレングリコールビス(2-メルカプトアセテート)、エチレングリコールビス(3-メルカプトプロピオネート)、トリメチロールプロパンビス(2-メルカプトアセテート)、トリメチロールプロパンビス(3-メルカプトプロピオネート)、ペンタエリスリトールテトラキス(2-メルカプトアセテート)、ペンタエリスリトールテトラキス(3-メルカプトプロピオネート)等の脂肪族ポリチオール、及びそれらの塩素置換体、臭素置換体等ハロゲン置換化合物、1,2-ジメルカプトベンゼン、1,3-ジメルカプトベンゼン、1,4-ジメルカプトベンゼン、1,2-ビス(メルカプトメチル)ベンゼン、

1,3-ビス(メルカプトメチル)ベンゼン、1,4-ビス(メルカプトメチル)ベンゼン、1,2-ビス(メルカプトエチル)ベンゼン、1,3-ビス(メルカプトエチル)ベンゼン、1,4-ビス(メルカプトエチル)ベンゼン、1,2-ビス(メルカプトメチレンオキシ)ベンゼン、1,3-ビス(メルカプトメチレンオキシ)ベンゼン、1,4-ビス(メルカプトメチレンオキシ)ベンゼン、1,2-ビス(メルカプトエチレンオキシ)ベンゼン、1,3-ビス(メルカプトエチレンオキシ)ベンゼン、1,4-ビス(メルカプトエチレンオキシ)ベンゼン、1,2,3-トリメルカプトベンゼン、1,2,4-トリメルカプトベンゼン、1,3,5-トリメルカプトベンゼン、1,2,3-トリス(メルカプトメチル)ベンゼン、1,2,4-トリス(メルカプトメチル)ベンゼン、1,3,5-トリス(メルカプトメチル)ベンゼン、1,2,3-トリス(メルカプトエチル)ベンゼン、1,2,4-トリス(メルカプトエチル)ベンゼン、1,3,5-トリス(メルカプトエチル)ベンゼン、1,2,3-トリス(メルカ

トメチレンオキシ)ベンゼン、1,2,4-トリス(メルカプトメチレンオキシ)ベンゼン、1,3,5-トリス(メルカプトメチレンオキシ)ベンゼン、1,2,3-トリス(メルカプトエチレンオキシ)ベンゼン、1,2,4-トリス(メルカプトエチレンオキシ)ベンゼン、1,3,5-トリス(メルカプトエチレンオキシ)ベンゼン、1,2,3,4-テトラメルカプトベンゼン、1,2,3,5-テトラメルカプトベンゼン、1,2,4,5-テトラメルカプトベンゼン、1,2,3,4-テトラキス(メルカプトメチル)ベンゼン、1,2,3,5-テトラキス(メルカプトメチル)ベンゼン、1,2,4,5-テトラキス(メルカプトメチル)ベンゼン、1,2,3,4-テトラキス(メルカプトエチル)ベンゼン、1,2,3,5-テトラキス(メルカプトエチル)ベンゼン、1,2,4,5-テトラキス(メルカプトエチル)ベンゼン、1,2,3,4-テトラキス(メルカプトメチレンオキシ)ベンゼン、1,2,3,5-テトラキス(メルカプトメチレンオキシ)ベンゼン、1,2,4,5-テトラキス(メルカプトメチレンオキシ)ベンゼン、1,2,3,4-

テトラキス(メルカプトエチレンオキシ)ベンゼン、1,2,3,5-テトラキス(メルカプトエチレンオキシ)ベンゼン、1,2,4,5-テトラキス(メルカプトエチレンオキシ)ベンゼン、2,2'-ジメルカプトビフェニル、4,4'-ジメルカプトビフェニル、4,4'-ジメルカプトビベンジル、2,5-トルエンジチオール、3,4-トルエンジチオール、1,4-ナフタレンジチオール、1,5-ナフタレンジチオール、2,6-ナフタレンジチオール、2,7-ナフタレンジチオール、2,4-ジメチルベンゼン-1,3-ジチオール、4,5-ジメチルベンゼン-1,3-ジチオール、9,10-アントラセンジメチンチオール、1,3-ジ(p-メトキシフェニル)プロパン-2,2-ジチオール、1,3-ジフェニルプロパン-2,2-ジチオール、フェニルメタン-1,1-ジチオール、2,4-ジ(p-メルカプトフェニル)ペンタン等の芳香族ポリチオール、また2,5-ジクロロベンゼン-1,3-ジチオール、1,3-ジ(p-クロロフェニル)プロパン-2,2-ジチオール、3,4,5-トリプロム-1,2-ジメ

ルカプトベンゼン、2,3,4,6-テトラクロル-

1,5-ビス(メルカプトメチル)ベンゼン等の塩素置換体、臭素置換体等のハロゲン置換芳香族ポリチオール、また2-メチルアミノ-4,6-ジチオール-sym-トリアジン、2-エチルアミノ-4,6-ジチオール-sym-トリアジン、2-アミノ-4,6-ジチオール-sym-トリアジン、2-モルホリノ-4,6-ジチオール-sym-トリアジン、2-シクロヘキシルアミノ-4,6-ジチオール-sym-トリアジン、2-メトキシ-4,6-ジチオール-sym-トリアジン、2-フェノキシ-4,6-ジチオール-sym-トリアジン、2-チオベンゼンオキシ-4,6-ジチオール-sym-トリアジン、2-チオブチルオキシ-4,6-ジチオール-sym-トリアジン等の複素環を含有したポリチオール、及びそれらの塩素置換体、臭素置換体等ハロゲン置換化合物が挙げられる。

これらはそれぞれ単独で用いることも、また二種類以上を混合して用いてもよい。

メルカプト基以外にも少なくとも1つの硫黄原

子を含有する2官能以上のポリチオールとしては、例えば、1,2-ビス(メルカプトメチルチオ)ベンゼン、1,3-ビス(メルカプトメチルチオ)ベンゼン、1,4-ビス(メルカプトメチルチオ)ベンゼン、1,2-ビス(メルカプトエチルチオ)ベンゼン、1,3-ビス(メルカプトエチルチオ)ベンゼン、1,4-ビス(メルカプトエチルチオ)ベンゼン、1,2,3-トリス(メルカプトメチルチオ)ベンゼン、1,2,4-トリス(メルカプトメチルチオ)ベンゼン、1,3,5-トリス(メルカプトメチルチオ)ベンゼン、1,2,3-トリス(メルカプトエチルチオ)ベンゼン、1,2,4-トリス(メルカプトエチルチオ)ベンゼン、1,3,5-トリス(メルカプトエチルチオ)ベンゼン、1,2,3,4-テトラキス(メルカプトメチルチオ)ベンゼン、1,2,3,5-テトラキス(メルカプトメチルチオ)ベンゼン、1,2,4,5-テトラキス(メルカプトメチルチオ)ベンゼン、1,2,3,4-テトラキス(メルカプトエチルチオ)ベンゼン、1,2,3,5-テトラキス(メルカプトエチルチオ)ベンゼン、

1,2,4,5-テトラキス(メルカプトエチルチオ)ベンゼン等、及びこれらの塩アルキル化物等の芳香族ポリチオール、ビス(メルカプトメチル)スルフィド、ビス(メルカプトエチル)スルフィド、ビス(メルカプトプロピル)スルフィド、ビス(メルカプトメチルチオ)メタン、ビス(2-メルカプトエチルチオ)メタン、ビス(3-メルカプトプロピルチオ)メタン、1,2-ビス(メルカプトメチルチオ)エタン、1,2-ビス(2-メルカプトエチルチオ)エタン、1,2-ビス(3-メルカプトプロピル)エタン、1,3-ビス(メルカプトメチルチオ)プロパン、1,3-ビス(2-メルカプトエチルチオ)プロパン、1,3-ビス(3-メルカプトプロピルチオ)プロパン、1,2,3-トリス(メルカプトメチルチオ)プロパン、1,2,3-トリス(2-メルカプトエチルチオ)プロパン、1,2,3-トリス(3-メルカプトプロピルチオ)プロパン、テトラキス(メルカプトメチルチオメチル)メタン、テトラキス(2-メルカプトエチルチオメチル)メタン、テトラキス(3

ーメルカプトプロピルチオメチル)メタン、ビス(2,3-ジメルカプトプロピル)スルフィド、2,5-ジメルカプト-1,4-ジチアン、ビス(メルカプトメチル)ジスルフィド、ビス(メルカプトエチル)ジスルフィド、ビス(メルカプトプロピル)ジスルフィド等、及びこれらのチオグリコール酸及びメルカプトプロピオン酸のエステル、ヒドロキシメチルスルフィドビス(2-メルカプトアセテート)、ヒドロキシメチルスルフィドビス(3-メルカプトプロピオネート)、ヒドロキシエチルスルフィドビス(2-メルカプトアセテート)、ヒドロキシエチルスルフィドビス(3-メルカプトプロピオネート)、ヒドロキシプロピルスルフィドビス(2-メルカプトアセテート)、ヒドロキシプロピルスルフィドビス(3-メルカプトプロピオネート)、ヒドロキシメチルジスルフィドビス(2-メルカプトアセテート)、ヒドロキシメチルジスルフィドビス(3-メルカプトプロピオネート)、ヒドロキシエチルジスルフィドビス(2-メルカプトアセテート)、ヒドロキシ

シエチルジスルフィドビス(3-メルカプトプロピオネート)、ヒドロキシプロピルジスルフィドビス(2-メルカプトアセテート)、ヒドロキシプロピルジスルフィドビス(3-メルカプトプロピオネート)、2-メルカプトエチルエーテルビス(2-メルカプトアセテート)、2-メルカプトエチルエーテルビス(3-メルカプトプロピオネート)、1,4-ジチアン-2,5-ジオールビス(2-メルカプトアセテート)、1,4-ジチアン-2,5-ジオールビス(3-メルカプトプロピオネート)、チオジグリコール酸ビス(2-メルカプトエチルエステル)、チオジプロピオン酸ビス(2-メルカプトエチルエステル)、4,4-チオジブチル酸ビス(2-メルカプトエチルエステル)、ジチオジグリコール酸ビス(2-メルカプトエチルエステル)、ジチオジプロピオン酸ビス(2-メルカプトエチルエステル)、4,4-ジチオジブチル酸ビス(2-メルカプトエチルエステル)、チオジグリコール酸ビス(2,3-ジメルカプトプロピルエステル)、チオジプロピオン酸ビス(2,3-

-ジメルカプトプロピルエステル)、ジチオグリコール酸ビス(2,3-ジメルカプトプロピルエステル)、ジチオジプロピオン酸ビス(2,3-ジメルカプトプロピルエステル)等の脂肪族ポリチオール、3,4-チオフエンジチオール、ビスムチオール等の複素環化合物等が挙げられる。

さらには、これらの塩素置換体、臭素置換体等のハロゲン置換体を使用してもよい。

これらは、それぞれ単独で用いることも、また二種類以上を混合して用いてもよい。

また、本発明に用いられるヒドロキシ基を有するチオール化合物は、メルカプト基以外に少なくとも1つの硫黄原子を含有するものも含む。

具体的には例えば、2-メルカプトエタノール、3-メルカプト-1,2-プロパンジオール、グルセリンジ(メルカプトアセテート)、1-ヒドロキシ-4-メルカプトシクロヘキサン、2,4-ジメルカプトフェノール、2-メルカプトヒドロキノン、4-メルカプトフェノール、3,4-ジメルカプト-2-プロパノール、1,3-ジメルカプ

ト-2-プロパノール、2,3-ジメルカプト-1-プロパノール、1,2-ジメルカプト-1,3-ブタンジオール、ペンタエリスリトールトリス(3-メルカプトプロピオネート)、ペンタエリスリトールモノ(3-メルカプトプロピオネート)、ペンタエリスリトールビス(3-メルカプトプロピオネート)、ペンタエリスリトールトリス(チオグリコレート)、ペンタエリスリトールペンタキス(3-メルカプトプロピオネート)、ヒドロキシメチルトリス(メルカプトエチルチオメチル)メタン、1-ヒドロキシエチルチオ-3-メルカプトエチルチオベンゼン、4-ヒドロキシ-4'-メルカプトジフェニルスルホン、2-(2-メルカプトエチルチオ)エタノール、ジヒドロキシエチルスルフィドモノ(3-メルカプトプロピオネート)、ジメルカプトエタンモノ(サルチレート)、ヒドロキシエチルチオメチルトリス(メルカプトエチルチオメチル)メタン等が挙げられる。

さらには、これらの塩素置換体、臭素置換体の

ハロゲン置換体を使用してもよい。

これらは、それぞれ単独で用いることも、また二種類以上を混合して用いてもよい。

これら活性水素化合物と式(Ⅰ)で表わされる脂環族イソシアナート化合物及び／又は式(Ⅱ)で表わされる脂環族イソシアナート化合物の使用割合は、 $\text{NCO} / (\text{SH} + \text{OH})$ の官能基モル比が通常0.5～3.0の範囲内、好ましくは0.5～1.5の範囲内である。

本発明のプラスチックレンズは、ウレタン樹脂及び／又はチオカルバミン酸S-アルキルエステル樹脂を素材とするものであり、イソシアナート基とヒドロキシ基及び／又はメルカプト基によるウレタン結合及び／又はチオカルバミン酸S-アルキルエステル結合を主体とするが、目的によっては、それ以外にアロハネート結合、ウレヤ結合、ビウレット結合等を含有しても、勿論差し支えない。たとえばウレタン結合やチオカルバミン酸S-アルキルエステル結合に、さらにイソシアナート基を反応させて架橋密度を増大させることは好

アナート化合物及び／又は式(Ⅱ)で表わされる脂環族イソシアナート化合物と、ポリオール化合物、ポリチオール化合物及びヒドロキシ基を有するチオール化合物から選ばれた少なくとも一種以上の活性水素化合物を混合する。この混合液を必要に応じ適当な方法で脱泡を行なったのち、モールド中に注入して通常低温から高温へ徐々に加熱し重合させる。

このようにして得られる本発明のウレタン系レンズ用樹脂は、高屈折率で低分散であり、耐熱性、耐候性に優れ、軽量で耐衝撃性に優れた特徴を有しており、眼鏡レンズ、カメラレンズ等の光学素子素材として好適である。

また本発明のウレタン系樹脂を素材とするレンズは、必要に応じ反射防止、高硬度付与、耐摩耗性向上、耐薬品性向上、防曇性付与、あるいはファッション性付与等の改良を行うため、表面研磨、帯電防止処理、ハードコート処理、無反射コート処理、染色処理、調光処理等の物理的あるいは化学的処理を施すことができる。

ましい結果を与える場合が多い。この場合には反応速度を少なくとも100℃以上に高くし、イソシアナート成分を多く使用する。あるいは、また、アミン等を一部併用し、ウレヤ結合、ビウレット結合を利用することもできる。

このようにイソシアナート化合物と反応するポリオール化合物、ポリチオール化合物、ヒドロキシ基を有するチオール化合物以外のものを使用する場合には、特に着色の点に留意する必要がある。

また、目的に応じて公知の成形法におけると同様に、鎖延長剤、架橋剤、光安定剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、油溶染料、充填剤などの種々の物質を添加してもよい。

所望の反応速度に調整するために、チオカルバミン酸S-アルキルエステル或いはポリウレタンの製造において用いられる公知の反応触媒を適宜に添加することもできる。

本発明のレンズは通常、注型重合により得られる。

具体的には式(Ⅰ)で表わされる脂環族イソシ

(実施例)

以下、本発明を実施例及び比較例により具体的に説明する。尚、得られたレンズ用樹脂の性能試験のうち、屈折率、アッベ数、耐候性、耐熱性、外観は以下の試験法により評価した。

屈折率、アッベ数：ブルフリッヒ屈折計を用い20℃で測定した。

耐候性：サンシャインカーボンアークランプを装備したウェザーオメーターにレンズ用樹脂をセットし、200時間経たところでレンズを取り出し試験前のレンズ用樹脂と色相を比較した。評価基準は変化なし(○)、わずかに黄変(△)、黄変(X)とした。

耐熱性：サーモメカニカルアナライザー(パーキンエルマー社(米国))を用いて試験片に5g加重し、2.5℃/分で加熱して熱変形開始温度を測定した。

外 観：目視により観察した。

実施例 1

2,5-ビス(イソシアナートメチル)ピシクロ〔2,2,1〕ヘプタンと2,6-ビス(イソシアナートメチル)ピシクロ〔2,2,1〕ヘプタン(1:1)の混合物40gと、テトラキス(2-メルカプトエチルチオメチル)メタン42.8gを混合し、ジブチルチンジラウレート0.08gを加え均一とした後、ガラスモールドとガスケットよりなるモールド型に注入し加熱硬化させた。こうして得られた樹脂は、無色透明で耐候性に優れ、屈折率 $n_D = 1.62$ 、アッペ数 $\nu_D = 42$ 、熱変形開始温度は120℃であった。

実施例 2

3,8-ビス(イソシアナートメチル)トリシクロ〔5,2,1,0^{2,4}〕デカン、3,9-ビス(イソシアナートメチル)トリシクロ〔5,2,1,0^{2,4}〕デカン、4,8-ビス(イソシアナートメチル)トリシクロ〔5,2,1,0^{2,4}〕デカン、4,9-ビス(イソシアナートメチル)トリシクロ〔5,2,1,0^{2,4}〕デカン(1:1:1:1)の混合物47.8gとテトラキス

(2-メルカプトエチルチオメチル)メタン42.8gを混合し、ジブチルチンジラウレート0.09gを加え均一とした後、ガラスモールドとガスケットよりなるモールド型に注入し、加熱硬化させた。こうして得られた樹脂は無色透明で耐候性に優れ、屈折率 $n_D = 1.62$ 、アッペ数 $\nu_D = 41$ 、熱変形開始温度は125℃であった。

実施例 3～8、比較例 1～3

実施例 1、2と同様にして第1表の組成で樹脂を合成し、評価結果を第1表に示した。

第 1 表

	イソシアナート化合物 (イソシアナート基のモル数)	活性水素化合物 (活性水素基のモル数)	n_D	ν_D	耐候性	耐候性 (℃)	外 観
実施例 3	実施例 1 で使用した組成のイソシアナート (1.0)	ペンタエリスリトールテトラキス(3-メルカプトプロピオネート) (1.0)	1.56	45	○	118	無色透明
4	実施例 2 で使用した組成のイソシアナート (1.0)	↑ (1.0)	1.56	46	○	122	"
5	実施例 1 で使用した組成のイソシアナート (1.0)	テトラキス(2-ヒドロキシエチルチオメチル)メタン (1.0)	1.56	45	○	145	"
6	実施例 2 で使用した組成のイソシアナート (1.0)	↑ (1.0)	1.56	45	○	143	"
7	実施例 1 で使用した組成のイソシアナート (1.0)	グリセリン 1,3-ビス(2-メルカプトアセテート) (1.0)	1.55	45	○	102	"
8	実施例 2 で使用した組成のイソシアナート (1.0)	↑ (1.0)	1.55	46	○	105	"
比較例 1	ヘキサメチレンジイソシアナート (1.0)	ペンタエリスリトールテトラキス(3-メルカプトプロピオネート) (1.0)	1.56	44	○	61	"
2	イソホロンジイソシアナート (1.0)	テトラキス(2-メルカプトエチルチオメチル)プロパン (1.0)	1.60	40	○	138	"
3	キシリレンジイソシアナート (1.0)	ペンタエリスリトールテトラキス(3-メルカプトプロピオネート) (1.0)	1.59	36	○	84	"